

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265811  
 (43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

B22F 9/22  
 B22F 1/02  
 B23B 27/14  
 C01B 31/34  
 // B22F 9/08

(21)Application number : 09-268769  
 (22)Date of filing : 01.10.1997

(71)Applicant : NANODYNE INC  
 (72)Inventor : SEEGOPAL PURNESH

(30)Priority

Priority number : 96 733233 Priority date : 02.10.1996 Priority country : US

(54) MULTISTAGE METHOD TO BLEND PARTICLE COARSENING PREVENTIVE AGENT IN WC-CO COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blending method of a particle coarsening preventive agent which has a fine structure of finer particle with suppressing particle coarsening as well as reduced sensitivity for oxygen in a WC-Co composite material.

SOLUTION: A production method of a cobalt-tungsten carbide particle containing a particle coarsening preventive metal is that a precursory material powder, which contains Co and W, and at least one kind of particle coarsening preventive metals selected from a group consisting of V, Cr, Ta and Nb, is subjected to first carbonizing with the gas consisting of a mixture of carbon oxide/carbon dioxide at a effective temp. to form tungsten carbide and then second carbonizing with using the carbonizing gas consisting of a dilution agent and the hydrocarbon gas having a carbon activity higher than about 1.4 at a temp. of about 900-1,000° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office

特開平10-265811

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int. Cl.*	識別記号	F I		
B 2 2 F	9/22	B 2 2 F	9/22	H
	1/02		1/02	A
B 2 3 B	27/14	B 2 3 B	27/14	B
C 0 1 B	31/34	C 0 1 B	31/34	
B 2 2 F	9/08	B 2 2 F	9/08	A
審査請求	未請求	請求項の数 1 5	O L	(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-268769

(71) 出願人 596071512

(22) 出願日 平成9年(1997)10月1日

ナノダイナ インコーポレイテッド

(31) 優先権主張番号 733233

(32) 優先日 1996年10月2日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

アメリカ合衆国 ニュージャージー州、ニュー  
ブランズウィック、ホーム ニュー  
ズ ロウ 19(72) 発明者 バーネシュ セーゴボール  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 フレミ  
ントン、ウィコップ レーン 8

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 WC-C の複合体に粒子成長阻止剤を配合する多段階法

(57) 【要約】

【課題】 コバルト/炭化タングステン複合体において、粒子成長を抑制して一層微粒な微細構造をもつと共に、酸素に対する感受性を低下する、粒子成長阻止剤の配合方法を与える。

【解決手段】 コバルト及び炭化タングステンと、バナジウム、クロム、タンタル、及びニオブからなる群から選択された粒子成長阻止金属の少なくとも一種類とを含む前駆物質粉末を、一酸化炭素と二酸化炭素との混合物からなる炭化用ガスで、炭化タングステンを形成するのに有効な温度で初期炭化にかけ、そして希釈剤と、約 1.4 より大きな炭素活性度を有する炭化水素ガスとからなる炭化用ガスを用いて約 900℃～1000℃の温度で第 2 炭化工程にかけることとなる、粒子成長阻止金属を含むコバルト/炭化タングステン粒子製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パナジウム、クロム、タンタル、及びニオブからなる群から選択された粒子成長阻止金属の炭化物を含むコバルト／炭化タングステン粒子を、コバルト、タングステン、及び前記粒子成長阻止金属の少なくとも一種類を含む前駆物質粉末から製造する方法において、前記前駆物質粉末を、一酸化炭素と二酸化炭素との混合物からなる炭化用ガスで、炭化タングステンを形成するのに有効な温度で初期炭化にかけ、そして希釈剤と、約1.4より大きな炭素活性度を有する炭化水素ガスとからなる炭化用ガスを用いて約900℃～1000℃の温度で第二炭化工程にかけることからなるコバルト／炭化タングステン粒子製造方法。

【請求項2】 初期炭化を、約750℃～約850℃の温度で行う。請求項1に記載の方法。

【請求項3】 第二炭化を、約1～約3時間行う。請求項1に記載の方法。

【請求項4】 初期炭化を、1より大きな炭素活性度を有する第一ガスで第一時間行い、次に1より小さな炭素活性度を有する第二ガスで第二時間行う。請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前駆物質粉末を、コバルト化合物、タングステン化合物、及び前駆物質金属化合物を溶液として一緒にし、前記溶液を噴霧乾燥して前駆物質化合物を形成することにより形成する。請求項1に記載の方法。

【請求項6】 コバルトマトリックスの中に均一に炭化タングステン粒子を前記コバルトの表面上に分散させて埋め込んだものからなり、更に前記コバルトの表面全体に亘って粒子成長阻止金属炭化物粒子を均一に分散させたものからなるコバルト／炭化タングステンマトリックスにおいて、前記粒子成長阻止金属が、パナジウム、クロム、ニオブ、及びタンタルからなる群から選択されている、コバルト／炭化タングステンマトリックス。

【請求項7】 約0.15%～約5%の粒子成長阻止金属炭化物を含む。請求項6に記載のマトリックス。

【請求項8】 約0.15～3%のVCを含む。請求項7に記載のマトリックス。

【請求項9】 約0.15～3%のCr、C<sub>2</sub>を含む。請求項7に記載のマトリックス。

【請求項10】 約2%～約20%のコバルトを含む。請求項1に記載の方法。

【請求項11】 請求項1に記載の方法により製造された生成物。

【請求項12】 請求項2に記載の方法により製造された生成物。

【請求項13】 請求項3に記載の方法により製造された生成物。

【請求項14】 請求項4に記載の方法により製造された生成物。

【請求項15】 請求項5に記載の方法により製造され

た生成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コバルト／炭化タングステン複合体に関し、特にそのような複合体に粒子成長阻止剤を配合する方法及びそれによって製造された物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 切断工具、採掘工具、及び摩耗部品のような結合炭化物物品は、通常炭化物粉末及び金属粉末から液相焼結又はホットプレスの粉末冶金法により製造されている。結合炭化物は、コバルト(Co)又はニッケル(Ni)のような比較的軟らかい充分緻密な金属マトリックス中に堅い炭化タングステン(WC)粒子を「結合(cementing)」することにより作られている。

【0003】 必要な複合体粉末は二つの方法で作ることができる。慣例的には、WC粉末をCo粉末とボールミルの中で物理的に混合して、WC粒子がCo金属で被覆された複合体粉末を形成する。新しい方法は噴霧転化処理を用いる方法であり、その方法では化学的手段により複合体粉末粒子を直接製造する。この場合、W及びCoが原子レベルで混合された前駆物質塩を還元し、炭化して複合体粉末を形成する。この方法は、多くのWC粒子がコバルトマトリックス中に埋め込まれた粉末粒子を生ずる。50μmの直径を持つ個々の粉末粒子は、千分の一の一層小さいWC粒子を含有する。

【0004】 結合炭化物物品を製造する次の工程は、成形しただけの部品を形成することである。これは、WC-Co粉末をプレスするか、又は押出すことにより行う。プレス又は押出した部品は軟らかく、灰山の気孔を含んでいる。時々更に成形する必要があり、それはこの段階での機械加工により簡単に行うことができる。希望の形が得られたならば、その成形部品を液相焼結して完全に緻密な部品を製造する。別法として、粉末をホットプレスすることにより直接完全に緻密な部品を製造することも時々行われている。最終製造工程では、ダイヤモンド研磨により必要な誤差まで部品を仕上げる。

【0005】 上に述べた方法により、工具又は部品の硬度及び強度を調節することができるので、結合炭化物は広い用途を有する。大きな摩耗抵抗を得るためには大きな硬度が必要である。もし部品を破損することなく大きな応力にかけなければならぬ場合には、大きな強度が必要である。一般に、結合炭化物の品質は、結合剤の含有量が低いと大きな硬度を持つが、多量の結合剤を持つものよりも強度は低くなる。結合剤含有量が大きいと、硬度は低いが一層強い部品を生ずる。硬度と強度は炭化物粒子の大きさ、炭化物粒子の連続性及び結合剤分布にも関係している。結合剤含有量を一定にする、小さな粒子の炭化物は大きな硬度を有する。特定の用途に性質を適合させるように取引対策が屢々取られている。この

ようにして、工具又は部品の性能は、結合剤及びWCの両方の量、粒径、及び分布を調節することにより最適にすることができる。

【0006】焼結物品中のWCの平均粒径は、その部品が製造された粉末中のWCの平均粒径よりも一般に小さくはない。しかし、通常粒子成長が、主に粉末圧縮物又は押出し物の液相焼結中に行われるため、それは大きくなる。例えば、未焼結部品中のWC粒子を50 nmとして出発した時、1  $\mu$ mよりも大きなWC粒子となって焼結することになる。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】 焼結法での工業技術的問題は、そのような粒子成長を抑制して、層微粒な微細構造が得られるようにすることである。例えば、圧縮又は押出しする前のWC-Cの粉末に粒子成長阻剤を添加することが典型的に行われている。二つの最も一般的に用いられている粒子成長阻剤は、炭化チタニウム(TiC)及び炭化クロム(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)であり、TaC及びNbCはそれ程頻密ではないが用いられている。しかし、これらの添加物を使用すると、或る問題が起きる。第一に炭化チタンは酸素に敏感で、WC及び結合剤金属とミラ中で焼結すると、両方共炭素を取り出し、表面炭化物を形成する傾向がある。後で炭化阻結工程中に、これらの炭化物が混合物中の炭素と反応して一炭化炭素(C<sub>1</sub>)のガスを形成する。もしこの炭素消費を減らんとすると炭分の炭素を粉末に添加しておかないと、WC及びC<sub>1</sub>が固いカー相を形成する結果になり、それが物品を脆化する。もし添加した炭素が多過ぎると、所謂炭素気孔が生じ、この場合も物品を脆化する。仮に一度炭分の炭素を添加したとしても、COガスの発生自体が許容できない水準の気孔率を与えることがある。粉末圧縮物又は押出し中の炭素含有量が大きいと、それらの焼結中の主要問題を起こすことが出来る。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明は、炭化バナジウム、炭化クロム、炭化ニオブ、及び活性炭タングラムを含む粒状成長阻剤を、コバルト、タンタル、コバルト炭化物マトリックスを形成する間に、コバルトイタタングステンコバルト炭化物マトリックス中に導入することができると言う事実を前提としている。特に、本発明は、バナジウム、クロム、タンタル、ニオブ、又はそれらの混合物の適当な塩を、コバルト及び/若くはタンタルの化合物と一緒にして、溶解して溶液とし、噴霧乾燥して前駆物炭化化合物を形成し、次にその前駆物炭化化合物を二段焼法を用いて炭化し、初中及び微細な粒状構造を維持しながら、バナジウム、クロム、タンタル、及び/又は、ニオブ炭化物と共に、コバルトマトリックス中に炭化タンタルを生成し、埋め込まれたものを形成することができる。以下に、本発明に基づいて。

【リッパ】 慣行法は二段階処理を必要とする。最初の

処理では、一酸化炭素と二酸化炭素とから形成された比較的低炭素性の低いガスを、約750℃～850℃の比較的低い温度で用いる。これは、タングステンが完全に反応して炭化タングステンを形成するまで継続する。これは粒子成長阻止剤組成物を炭化物として残すことによる。次に、一層大きな炭素活性度を有するガス、特に水素と炭化水素との組合せを一層高い温度、約850℃～950℃で用い、1時間以内炭化を継続する。これにより、前に形成された炭化タングステン、コバルト、トリウムに悪影響を与えることなく、迅速に粒子成長阻止剤組成物を炭化物から炭化物へ変化させる。これにより、粒子成長阻止剤をコバルト、炭化タングステン、トリウムと共に直接形成し、一層均一な分布を与え、炭化物の形成を一層少なくし、酸素感受性を小さくし、微細な粒径を維持することができ、このことは処理工程をより良くすることにもなる。

【0010】本発明の目的及び利点は、次の詳細な説明を見ることにより一層よく認められるであろう。

 $[0 \ 0 \ 1 \ 1]$ 

20 【発明の実施の形態】 本発明により、バナジウム、クロム、ニオブ、タンタル、及びそれらの混合物の炭化物である炭化ニオブ成長層用組成物を全体に亘って均一に分布した炭化タンガステンニオブドトリムが形成される。これらの化合物を形成するため、前駆物質物品を形成する。前駆物質物品は、単に事實乾燥した物品であり、それはコバルト組成物、タンガステン組成物、及びバナジウム、クロム、タンタル、及びニオブの一種或以上の組成物を中に溶解した溶液から形成される。

【0012】前駆物質粒子を形成する方法は、マクキャントリッシュ(McCandlish)その他による米国特許第5,352,269号(明細書)に記載されている。その目的は、粒子成長阻止金属と同様、コバルト、タングステンを含む溶液を形成することにある。この溶液はどのような溶媒を用いて形成してもよいが、環境問題に対する理由から、溶媒は水であるのが好ましい。従って、全ての組成物が水溶性であるのが好ましい。もし或る理由から、炭化水素溶媒のような異なる溶媒を用いたいならば、水不溶性、炭化水素可溶性組成物を用いることになるであろう。

40 【0013】コバネトに閉じ、産生第一コバネト、硫酸第一コバネト、又は酢酸第一コバネトのよみな前記原料組成物を用いてコバネトを添加するの好ましい。本発明で用いるのに適したタンザンチン生成物は、イタコンゲルミン酸<sup>(1)</sup>にヒドロゲン・タンザンチン酸<sup>(2)</sup>と反応して生成し、ジアミノコバネト<sup>(3)</sup>またはコバネトとタンザンチンの割合を与える。第三タンザンチン酸で好ましくは水酸化アンモニウムに溶解したものである。

【0014】本発明で用いものに適した粒子成長阻止用組成物は、酢酸塩、炭酸塩、鐵酸塩、クエン酸塩、水酸化物、硝酸塩、酸化物、及び硫酸塩の少なくとも金属の組成

物である。これらは、全て、希望の量の粒子成長阻止炭化物と共にコバルト/炭化タングステンマトリックスを形成するのに望ましい割合と一緒にする。一般に約0.15%~約5% (好ましくは3%未満)の粒子成長阻止炭化物が、形成された組成物中に存在する。一般に、重量で、約2%~約20%のコバルトが、約80%~約97%のタングステンと共に存在するであろう。このようにして、これらの希望の最終比を考慮して前駆物質溶液を形成する。

【0015】次に溶液を噴霧乾燥して均質でばらばらの粉末粒子を形成する。どのような型の噴霧乾燥装置でも用いることができる。目的は、単にコバルト、タングステン、及び粒子成長阻止金属を含む小さく均一な粒子を与えることである。次にその粉末を、マクキャンドリシュによる米国特許第5,230,729号明細書に記載されている方法により、一酸化炭素と二酸化炭素、又は水素/一酸化炭素のガス混合物中で炭化する。前駆物質粒子を反応器中へ導入し、炭化用ガスの存在下で加熱する。多くの異なった反応器を用いることができる。炭化用ガスと粒子とがよく接触する反応器を用いるのが最もよい。回転床反応器と同様流動床反応器を用いることができる。更に、固定床反応器でも用いることができるが、これは炭化用ガスの物理的混合を低下させるため、反応時間が長くなる。

【0016】最初に、炭化タングステンが炭化される。この最初の炭化で、炭化用ガスは一酸化炭素と二酸化炭素、又は水素/一酸化炭素の組合せであり、反応温度は約750℃~約850℃までにすべきであり、775~835℃が好ましい。最初にガスの炭素活性度を1より大きく設定し、好ましくは約1~約1.4に設定するが、約1.2が好ましい。ガスの炭素活性度は、一酸化炭素対二酸化炭素の比、又は水素/一酸化炭素中の一酸化炭素含有量を変えることにより調節する。これを約2時間継続し、次に炭素活性度を1より低く、好ましくは0.5より低く、更に好ましくは約0.3に減少する。炭素活性度が1より大きいと、遊離炭素が付着する。炭素活性度を1より低く設定すると、この遊離炭素が除去される。炭素活性度を低下した反応を約2.5時間まで継続し、次に一層高い炭素活性度の反応を再び行う。これを、反応が完了するまで4~7回繰り返す。

【0017】炭化タングステンの形成が完了した後、反応条件を粒子成長阻止金属が炭化物を形成するように修正する。粒子成長阻止炭化物を形成するために炭化用ガ

スを変え、温度を変える。第二炭化用ガスは、1.3より大きく、好ましくは少なくとも約3.0の高い炭素活性度を持たなければならない。更に、炭化用ガスは酸素を含んではならない。従って、炭化用ガスは希釈剤として水素と組合せて炭化水素から形成するのが好ましい。炭化水素は、例えば、それが水素と炭素のみを含み、酸素を含まない限りメタン、エタン、プロパン、天然ガス、エチレン、プロピレン、アセチレン等に行うことができる。反応温度は幾らか高く、好ましくは約900℃~1000℃にする必要がある。これは、比較的短い時間継続し、好ましくは出来るだけ短く。この時間は、存在する粒子成長阻止金属の量により、約1時間より短いのが好ましい。典型的には、約0.15%~約5%以下までの粒子成長阻止金属が存在する。従って、炭化時間は非常に短い。第二転化工程が完了した後、生成物を冷却し、次に炭化タングステン工具等へ加工することができる。

#### 【0018】

【実施例】本発明を更に次の詳細な実施例を参照することにより更に理解することができるであろう。

#### 【0019】例1

10ポンドの噴霧乾燥した $W-CO-Cr-V$ 塩 ( $WC-10\%CO-0.3\%VC-0.31\%Cr_3C_2$ )を管状炉中へ導入した。窒素中でその粉末を850℃へ加熱し、水素/30%一酸化炭素で炭化した。そのガスに12%の二酸化炭素を転化することにより、過剰の遊離炭素を除去した (各1時間について4分)。16時間後、温度を900℃へ上昇し、水素 (10%)メタンのガス混合物を1時間適用した。次に窒素中で冷却した。これにより $WC-CO-VC-Cr_3C_2$ が形成をされた。粒子成長阻止剤は、そのマトリックス中全体に亘って均一に分布していた。

【0020】このようにして、本発明は、粒子成長阻止剤を炭化タングステン/コバルトマトリックス中へ配合する方法を与え、それが今度は、粒子成長を最小にしなから、それらの生成物を更に焼結・加工することができるようにする。本発明の処理工程は、生成物全体に亘って均一に粒子成長阻止剤を分布させ、更に酸素に対する感受性を最小にし、形成された生成物に対する酸素の全

影響を最小にする。

【0021】本発明を実施する好ましい方法と共に本発明を説明してきた。しかし、本発明は、特許請求の範囲によってのみ規定されるべきものである。

